

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Januar 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/003524 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 21/31,
21/33(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): ENDRESS + HAUSER CONDUCTA GMBH+CO.
KG [DE/DE]; Dieselstrasse 24, 70839 Gerlingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/005768

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juni 2003 (03.06.2003)

(72) Erfinder; und

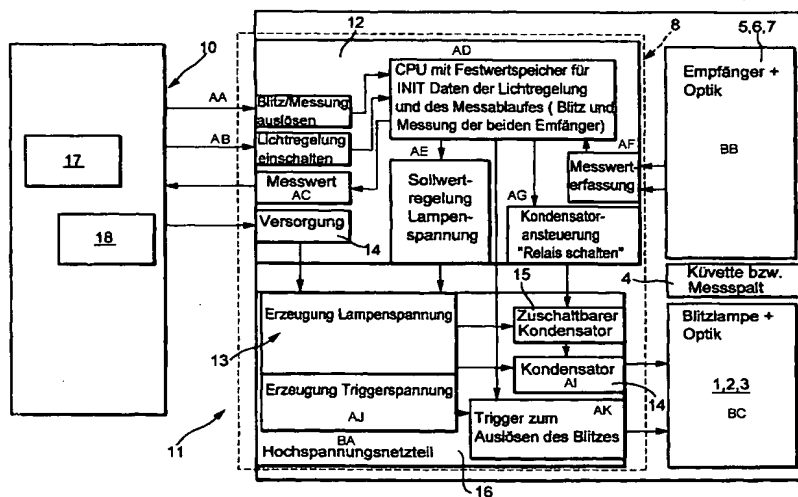
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEUERWALD,
Ralf [DE/DE]; Wiesenstrasse 27, 73642 Welzheim (DE).
KNÖDLER, Matthias [DE/DE]; Birkenweg 35, 70734
Allbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 28 929.8 28. Juni 2002 (28.06.2002) DE(74) Anwalt: ANDRES, Angelika; c/o Endress + Hauser
Deutschland Holding GmbH, PatServe, Colmarer Strasse
6, 79576 Weil am Rhein (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE FOR THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE CONTENT OF A CHEMICAL SUBSTANCE IN
AN ANALYTE(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR PHOTOMETRISCHEN MESSUNG DES GEHALTS EINER CHEMISCHEN SUB-
STANZ IN EINER MESSLÖSUNG

AA... FLASH/DETERMINATION INITIALISATION
AB... SWITCH ON LIGHT REGULATION
AC... MEASURED VALUE
14... SUPPLY
13... GENERATION OF LAMP VOLTAGE
AJ... GENERATION OF TRIGGER VOLTAGE
BA... HIGH VOLTAGE NETWORK SECTION
AD... CPU WITH FIXED VALUE MEMORY FOR INIT DATA FOR THE LIGHT REGULATION AND
THE DETERMINATION PROCESS (FLASH AND DETERMINATION FOR BOTH RECEIVERS)
AE... SET VALUE REGULATION FOR LAMP VOLTAGE
AF... MEASURED VALUE RECORDING
AG... CAPACITOR CONTROL - SWITCH RELAYS -
15... SWITCHABLE CAPACITOR
AI... CAPACITOR
AK... TRIGGER FOR INITIATING THE FLASH
BB... RECEIVER + OPTICAL SYSTEM
4... CUUVETTE OR MEASURING GAP
BC... FLASHLAMP + OPTICAL SYSTEM

(57) Abstract: The invention relates to a device for the photometric determination of the content of a chemical substance in an analyte, with a lamp (1), emitting electromagnetic radiation in a given wavelength range, a first receiver unit (6), in an analytical circuit (MK), which receives radiation transmitted by the analyte at a first wavelength, a second receiver (7), in a reference circuit (RK), which receives radiation transmitted by the analyte at a second wavelength and a regulation/analytical unit (8) which, according to prevailing conditions in the measuring locality, either extracts the intensity values determined by the analytical circuit (MK) or by the reference circuit (RK), in order to regulate the intensity of the light emitted by the lamp (1) such that the measured values as provided are to a large extent plausible.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur photometrischen Messung des Gehalts einer chemischen Substanz in einer Meßlösung, mit einer Lampe (1), die elektromagnetische Strahlung in einem vorgegebenen Wellenlängenbereich emittiert, mit einer ersten Empfangseinheit (6) in einem Meßzweig (MK), welche die durch die Meßlösung transmittierte Strahlung bei einer ersten Wellenlänge empfängt, mit einer zweiten Empfangseinheit (7) in einem Referenzzweig (RK), welche die durch die Meßlösung transmittierte Strahlung bei einer zweiten Wellenlänge empfängt, und mit einer Regel-/Auswerteeinheit (8), die je nach den am Meßort vorliegenden Gegebenheiten entweder die über den Meßzweig (MK) oder die über den Referenzzweig (RK) bestimmten Intensitätswerte heranzieht, um die Intensität der von der Lampe (1) emittierten Strahlung derart zu regeln, daß die zur Verfügung gestellten Meßwerte in hohem Maße plausibel sind.

Vorrichtung zur photometrischen Messung des Gehalts einer chemischen Substanz in einer Meßlösung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur photometrischen Messung des Gehalts einer chemischen Substanz in einer Meßlösung. Bevorzugt wird mittels der erfindungsgemäßen Vorrichtung der Nitratgehalt in einer wässrigen Lösung oder in einer Suspension bestimmt. Die Erfindung ist jedoch auch für die photometrische Messung von in Wasser gelösten organischen Substanzen bestens geeignet. Prinzipiell kann die Erfindung zur Detektion jeder beliebigen gelösten Substanz verwendet werden, die sich über ein photometrisches Meßverfahren nachweisen läßt.

Bekannte Online-Systeme zur Nitratmessung oder zur Messung des Gehalts an organischen Substanzen werden von der Anmelderin unter der Bezeichnung STAMOSENS angeboten und vertrieben. Die Erfindung bildet insbesondere den bekannten Stand der Technik weiter.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung vorzuschlagen, die in hohem Maße zuverlässige Meßwerte liefert.

Die Aufgabe wird durch eine erfindungsgemäße Vorrichtung gelöst, welche die folgenden Komponenten aufweist: eine Lampe, die elektromagnetische Strahlung in einem vorgegebenen Wellenlängenbereich emittiert; eine erste Empfangseinheit in einem Meßzweig, welche die durch die Meßlösung transmittierte Strahlung bei einer ersten Wellenlänge empfängt; eine zweite Empfangseinheit in einem Referenzzweig, welche die durch die Meßlösung transmittierte Strahlung bei einer zweiten Wellenlänge empfängt; eine Regel-/Auswerteeinheit, die je nach den am Meßort vorliegenden Gegebenheiten entweder die über den Meßzweig oder die über den Referenzzweig bestimmten Intensitätswerte heranzieht, um die Intensität der von der Lampe emittierten Strahlung derart zu regeln, daß die zur Verfügung gestellten Meßwerte in hohem Maße plausibel sind. Neben der verbesserten Reproduzierbarkeit der ermittelten Meßwerte, gelingt mit der Erfindung darüber hinaus eine Meßbereichserweiterung. Insbesondere läßt sich der Meßbereich gegenüber den bekannten Lösungen

verdoppeln. Weiterhin wird z. B. bei einer Nitratmessung der Einfluß von Störgrößen, insbesondere von organischen Substanzen, erheblich reduziert.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung handelt es sich bei beiden Empfangseinheit um UV-Detektoren sind. Im Fall einer Nitratmessung arbeitet der im Meßzweig positionierte UV-Detektor bevorzugt bei 214 nm – also in der Nähe des Absorptionsmaximums von in Wasser gelöstem Nitrat -, während der im Referenzzweig angeordnete UV-Detektor bevorzugt bei 254 nm arbeitet. Letztere Wellenlänge entspricht der aus DIN 38404 bekannten SAK-Messung.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung sieht vor, daß die Regel-/Auswerteeinheit die Intensität der Lampe derart regelt, daß zumindest einer der beiden im Meßzweig oder im Referenzzweig gemessenen Intensitätswerte innerhalb des zulässigen Meßbereichs der jeweiligen Empfangseinheit liegt.

Als besonders günstig wird die Ausgestaltung angesehen, wonach im Falle eines hohen Gehalts der Substanz in der Meßlösung die Regel-/Auswerteeinheit die im Referenzzweig ermittelten Intensitätswerte zur Regelung der Intensität der Lampe heranzieht, während im Falle eines niedrigen Gehalts der Substanz in der Meßlösung die Regel-/Auswerteeinheit die im Meßzweig ermittelten Intensitätswerte zur Regelung der Intensität der Lampe heranzieht. Durch diese Ausgestaltung wird eine Meßbereichsverdopplung erreicht.

Nachfolgend prüft die Regel-/Auswerteeinheit in einem weiteren Verfahrensschritt prüft, ob wenigstens einer der beiden Intensitätswerte – also der im Referenzzweig oder im Meßzweig gemessene Intensitätswert – zumindest so groß ist wie ein vorgegebener maximaler Intensitätswert.

Danach prüft die Regel-/Auswerteeinheit, ob der im Referenzzweig gemessene Intensitätswert größer ist als der vorgegebene maximale Intensitätswert. Für den Fall, daß der im Referenzzweig gemessene Intensitätswert größer ist als der vorgegebene maximale Intensitätswert, regelt die Regel-/Auswerteeinheit die Intensität der Lampe in vorgegebenen Schritten sukzessive solange herunter, bis der im Referenzzweig gemessene Intensitätswert kleiner ist als vorgegebene maximale Intensitätswert.

Für den Fall, daß weder der im Referenzzweig noch der im Meßzweig gemessene Intensitätswert mindestens so groß ist wie der vorgegebene maximale Intensitätswert erhöht die Regel-/Auswerteeinheit die Intensität der Lampe um einen vorgegebenen Betrag. Nachfolgend prüft die Regel-/Auswerteeinheit, ob der im Referenzzweig gemessene Intensitätswert größer ist als der vorgegebene maximale Intensitätswert. Für den Fall, daß der im Referenzzweig gemessene Intensitätswert größer ist als der vorgegebene maximale Intensitätswert, wird die Intensität der Lampe in vorgegebenen Schritten sukzessive solange herabgesetzt, bis der im Referenzzweig gemessene Intensitätswert kleiner ist als vorgegebene maximale Intensitätswert.

Bevorzugt handelt es sich bei der Lampe um eine Blitzlampe, insbesondere um eine Xenon- oder Deuterium-Blitzlampe.

Als Energiespeicher zur Versorgung der Lampe mit einer vorbestimmten Energie ist bevorzugt ein erster Kondensator vorgesehen, über den die Regel-/Auswerteeinheit die Intensität der Lampe regelt/steuert. Zwecks Erhöhung der Intensität der Lampe wird dem ersten Kondensator bevorzugt ein zweiter Kondensator zugeschaltet.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist die Möglichkeit vorgesehen, daß die Regelung der Intensität der Lampe deaktiviert werden kann. Darüber hinaus sieht eine bevorzugte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung vor, daß die Regel-/Auswerteeinheit einen Meßwert für den Gehalt der Substanz in der Meßlösung bereitstellt, der sich anhand der in dem Meßzweig und dem Referenzzweig gemessenen Intensitätswerte ergibt. Insbesondere ist in diesem Zusammenhang vorgesehen, daß die Regel-/Auswerteeinheit einen ermittelten Meßwert einer Plausibilitätskontrolle unterzieht, indem sie die im Meßzweig und im Referenzzweig ermittelten Intensitätswerte auf vorgegebene Bedingungen hin überprüft; anschließend ordnet die Regel-/Auswerteeinheit einem ermittelten Meßwert eine infolge der Plausibilitätskontrolle aufgefundene Störgröße zu. Meßwert und gegebenenfalls die aufgefundene Störgröße werden auf einem Display zur Anzeige gebracht. Hierdurch erhält das Bedienpersonal die Gelegenheit, geeignete Gegenmaßnahmen zu ergreifen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung schlägt vor, daß die Regel-/Auswerteeinheit einen Meßwert anhand einer Vielzahl einzelner Meßwerte statistisch ermittelt. Hierdurch lassen sich die bekannten Vorteile erzielen, daß kurzfristige Schwankungen keinen Einfluß auf den ausgegebenen Meßwert und gegebenenfalls die zugeordnete Störgröße haben.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1: eine schematische Darstellung einer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung,

Fig. 2: ein Blockschaltbild einer bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung,

Fig. 3: ein Flußdiagramm zur Ansteuerung der Regel-/Auswerteeinheit, die in Fig. 2 gezeigt ist,

Fig. 3a: ein Flußdiagramm zur Plausibilitätskontrolle 106, die in Fig. 3 mit A gekennzeichnet ist,

Fig. 3b: ein Flußdiagramm zu dem mit B gekennzeichneten Teil aus Fig. 3 und

Fig. 3c: ein Flußdiagramm zu dem mit C gekennzeichneten Teil aus Fig. 3b.

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Sonde 11. Im folgenden wird explizit auf eine Nitratsonde Bezug genommen. Es versteht sich jedoch von selbst, daß die erfindungsgemäße Sonde zu 11 für alle Substanzen geeignet ist, deren Gehalt in einer wässrigen Lösung oder in einer Suspension durch eine photometrische Messung bestimmbar ist. Bei den oben angesprochenen Substanzen handelt es sich beispielsweise um organische Substanzen.

Sonden, die eine On-Line Messung von Nitrat oder von organischen Substanzen ermöglichen, werden von der Anmelderin übrigens unter der Bezeichnung STAMOSENS in verschiedenen Ausgestaltungen angeboten und vertrieben.

Das Meßprinzip einer Nitratsonde 11 basiert darauf, daß Nitrat im UV-Bereich einen ausgeprägten Absorptionspeak aufweist. Die Amplitude des Absorptionspeaks ist abhängig von dem Nitratgehalt der Meßlösung. Zur Bestimmung des Nitratgehalts taucht die Nitratsonde 11 in die wässrige Lösung bzw. in den Schlamm ein. Die Meßlösung befindet sich dann in dem Meßkanal bzw. in der Meßküvette 4. Über eine breitbandige Lichtquelle – beispielsweise eine Xenon- oder eine Deuterium-Blitzlampe wird die Meßlösung von planparallelem Licht durchstrahlt. Das von der Blitzlampe 1 emittierte Licht liegt bevorzugt in einem Wellenlängenbereich von ca. 180 – 2000 nm. Die Ausrichtung in paralleles Licht erfolgt über den Kondensor 2; die Umlenkung des Lichts vom Kondensor 2 zur senkrecht dazu angeordneten Meßküvette 4 erfolgt über den Umlenkspiegel 3.

Bei Durchgang durch die Meßlösung wird das Licht in entsprechenden Wellenlängenbereichen geschwächt. Das Transmissionslicht wird von dem Strahlteiler 5 in zwei zueinander senkrecht stehende Lichtzweige aufgesplittet, in den Meßzweig und in den Referenzzweig. Der Strahlteiler 5 besteht bevorzugt aus Quarzglas. Der Vorteil bei der Verwendung eines Strahlteilers 5 besteht darin, daß sich punktuelle Verschmutzungen kompensieren lassen und somit keinen Einfluß auf die Meßgenauigkeit der Nitratsonde 11 haben. Das Meßlicht in dem Meßzweig wird von dem Empfänger 6 detektiert, das Referenzlicht in dem Referenzzweig trifft auf den Empfänger 7. Der Empfänger 6 detektiert das Meßlicht bei 214 nm, also in der Nähe der Wellenlänge, bei der in Wasser gelöstes Nitrat sein Absorptionsmaximum aufweist. Das Referenzlicht wird gleichfalls UV- Bereich gemessen. Bevorzugt liegt die Wellenlänge bei 254 nm, also nahe bei der Wellenlänge des Meßlichts. Durch die Auswertung der gemessenen Intensitäten bzw. durch die Auswertung der die Intensitäten repräsentierenden Spannungswerte im Meßzweig und im Referenzzweig lassen sich Störgrößen, die beide Messungen gleichermaßen beeinflussen, effektiv ausschalten. Bei diesen Störgrößen handelt es sich beispielsweise um Schwankungen der Konzentrationen von Sulfat, Chlorid, Trübungen und organische Substanzen in der Meßlösung.

Die Auswertung der mittels der Empfänger 6, 7 bestimmten Intensitätswerte und die Berechnung des in der wässrigen Lösung vorhandenen Nitratgehalts erfolgt über die Regel-/Auswerteeinheit 8.

In Fig. 2 ist ein Blockschaltbild einer bevorzugten Ausgestaltung eines Systems zur Online-Nitratmessung zu sehen. Das in Fig. 2 dargestellte System ist bestens dazu geeignet, die Intensität der Blitze, die von der Blitzlampe 1 ausgesendet werden, auf die am Meßort herrschenden Bedingungen abzustimmen.

Das System zur Online-Nitratmessung besteht aus der Nitratsonde 11 und dem Transmitter bzw. dem Meßumformer 10. Die Nitratsonde 11 umfaßt eine Blitzlampe 1 mit zugehöriger Optik, den Meßkanal (bzw. die Meßküvette 4), die Empfänger 6, 7 und die zugehörige Optik, das Hochspannungsnetzteil 16 und die Regel-/Auswerteeinheit 8. Die von den Empfängern 6, 7 gemessenen Intensitätswerte werden an die Regel-/Auswerteeinheit 8 weitergeleitet. Wie bereits gesagt, wird erfindungsgemäß die Intensität der Blitzlampe 1 in Abhängigkeit von den Bedingungen am Meßort geregelt. Hierzu dient ein Software-Algorithmus. Eine bevorzugte Ausgestaltung des Software-Algorithmus' ist anhand der Flußdiagramme, die in den Figuren Fig. 3, Fig. 3a, Fig. 3b und Fig. 3c zu sehen sind, ausführlich beschrieben. Nach diesem Algorithmus werden die im Referenzzweig und/oder im Meßzweig detektierten Intensitätswerte herangezogen, um die Intensität der von der Blitzlampe 1 abgegebenen Blitze optimal auf die am Meßort herrschenden Bedingungen abzustimmen. Hierdurch läßt sich eine optimierte Anpassung des Meßsystems an die Meßaufgabe erreichen; selbst große Störgrößen lassen sich noch kompensieren. Weiterhin läßt sich eine reproduzierbare Messung bei Verwendung zur eines Meßzweigs und eines Referenzzweiges erzielen.

Bei dem gezeigten Ausführungsbeispiel werden die von der Sonde 11 gelieferten Meßwerte in dem Transmitter 10 statistisch ausgewertet und über ein Display 17 dem Bedienpersonal angezeigt. Desweiteren werden dem Bedienpersonal Daten zur Verfügung gestellt, die Auskunft über die Verlässlichkeit bzw. die Plausibilität der Meßwerte geben. Darüber hinaus weist der Transmitter 10 eine Eingabeeinheit 18 auf. Ein im Zusammenhang mit der Erfindung bevorzugt verwendeter Transmitter / Meßumformer 10 wird von der Anmelderin unter der Bezeichnung STAMOSENS CNM 750 angeboten und vertrieben.

Die in den Figuren Fig. 3, Fig. 3a, Fig. 3b und Fig. 3c dargestellten Flußdiagramme beschreiben eine bevorzugte Ausgestaltung des Software-Algorithmus', über den die Regel-/Auswerteeinheit 8 die Lampenintensität steuert. Der Meßbereich der

Nitratsonde 11 ist durch zwei von den jeweiligen Empfängern 6, 7 und der Schaltungsanordnung abhängigen Grenz-Meßwerten eingeschränkt: Übersteigen die Intensitätswerte einen maximal zulässigen Intensitätswert I_{\max} , so wird der Empfänger 6, 7 übersteuert; liegt der gemessene Intensitätswert unterhalb eines minimalen Intensitätswertes I_{\min} , so verschwindet der Meßwert im Rauschen. Bei den bekannten Lösungen wird die Lampenintensität stets so geregelt, daß im Referenzzweig ein möglichst konstanter Intensitätswert detektiert wird; die Intensität im Meßzweig ändert sich dann in Abhängigkeit von dem Nitratgehalt der Meßlösung.

Erfindungsgemäß wird je nach den Gegebenheiten am Meßort zur Regelung der Intensität der Blitzlampe 1 entweder der Intensitätswert im Referenzzweig oder der Intensitätswert im Meßzweig herangezogen. Insbesondere ist bei einem hohen Nitratgehalt auch weiterhin der Intensitätswert im Referenzzweig für die Lichtregelung relevant; allerdings wird bei einem geringen Nitratgehalt der Intensitätswert im Meßzweig zur Lichtregelung bei der Blitzlampe 1 herangezogen.

Im nachfolgenden wird das in Fig. 3 gezeigte Flußdiagramm beschrieben. Der Programmstart erfolgt unter Punkt 100. Bei 101 erfolgt die Initialisierung des Mikroprozessors 12. Bevorzugt sind die Initialisierungsdaten in einem dem Mikroprozessor zugeordneten Festwertspeicher eingeschrieben. Diese Daten betreffen die Lichtregelung der Blitzlampe 1 und den Meßablauf. Insbesondere werden die Intensität I_v eines Lichtblitzes der Blitzlampe 1, die Anzahl N der für die statistische Berechnung eines Meßwerts erforderlichen Blitze B sowie der maximale Intensitätswert I_{\max} und der minimale Intensitätswert I_{\min} der Empfänger 6, 7 vorgegeben. Bei Punkt 102 erhält der Mikroprozessor 12 die Information, ob eine Lichtregelung erfolgen soll oder nicht. Ist die Lichtregelung nicht aktiviert, so wird ein Zähler bei Programmpunkt 103 auf 1 gesetzt. Anschließend werden die Programmschritte 104 bis 110 N -mal durchlaufen.

Bei Programmpunkt 104 wird von der Blitzlampe 1 ein Lichtblitz B mit der Intensität I_v ausgesendet. Die Intensität des Lichtblitzes wird bei Punkt 105 von den Empfängern 6, 7 im Referenzzweig und im Meßzweig detektiert. Bei 106 wird ein Plausibilitätscheck durchgeführt (sh. Auch Kennzeichnung A in Fig. 3). Die Programmpunkte 114 bis 117, die bei dem Plausibilitätscheck 106 sukzessive durchlaufen werden, sind in der Fig. 3a gesondert dargestellt. Unter Punkt 114 wird geprüft, ob die im Meßzweig oder im Referenzzweig gemessene Intensität größer ist als der vorgegebene maximale Intensitätswert I_{\max} . Erfüllt entweder der Meßwert im Referenzzweig oder der Meßwert im Meßzweig diese Bedingung, so

wird der entsprechende Meßwert unter den Programmpunkten 107, 108 mit dem Marker "Störgröße: Lichtintensität" versehen. Im Klartext bedeutet dies, daß die Intensität I_v des Lichtblitzes der Blitzlampe 1 – aus welchen Gründen auch immer - zu hoch ist und daß der entsprechende Meßwert damit nicht plausibel ist.

Wird der maximale Intensitätswert I_{max} weder im Meßzweig noch im Referenzzweig überschritten, so wird bei Punkt 115 geprüft, ob der Intensitätswert im Meßzweig größer ist als der vorgegebene minimale Intensitätswert I_{min} und ob der Intensitätswert im Referenzzweig kleiner ist als der vorgegebene minimale Intensitätswert I_{min} . Ist diese Bedingung erfüllt, so wird der entsprechende Meßwert unter den Programmpunkten 107, 108 mit dem Marker "Störgröße: Organik" versehen, was bedeutet, daß der Gehalt an organischen Substanzen in der Meßlösung ein zulässiges Maß überschritten hat. Damit ist wiederum eine hinreichend genaue Bestimmung des Nitratgehalts in der wässrigen Lösung bzw. in der Suspension nicht mehr möglich – die Plausibilität des ermittelten Meßwertes ist damit in Frage gestellt.

Ist weder die unter Punkt 114 noch unter Punkt 115 angegebene Bedingung erfüllt, so wird unter Programmpunkt 116 überprüft, ob der Intensitätswert im Meßzweig kleiner ist als der vorgegebene minimale Intensitätswert I_{min} und ob der Intensitätswert im Referenzzweig größer ist als der vorgegebene minimale Intensitätswert I_{min} . Ist diese Bedingung erfüllt, so wird der entsprechende Meßwert unter den Programmpunkten 107, 108 mit dem Marker "Störgröße: Überkonzentration" versehen, was bedeutet, daß der Gehalt an Nitrat in der wässrigen Lösung oder in der Suspension den zuverlässig meßbaren Höchstwert überschritten hat.

Konnte keine der unter den Punkten 114, 115, 116 überwachten Störgrößen erkannt werden, so wird unter Programmpunkt 117 ein Test zur Erkennung einer vierten Störgröße: Verschmutzung durchgeführt. Hierzu wird überprüft, ob der Intensitätswert im Meßzweig und der Intensitätswert im Referenzzweig kleiner sind als der vorgegebene minimale Intensitätswert I_{min} . Ist diese Bedingung erfüllt, so wird der entsprechende Meßwert unter den Programmpunkten 107, 108 mit dem Marker "Störgröße: Verschmutzung" versehen, was dafür steht, daß die Verschmutzung in der Meßlösung eine sinnvolle Nitratmessung unmöglich macht.

Zur Generierung eines Meßwertes, der dann letztlich an der Anzeigeeinheit 17 zur Anzeige kommt, werden N-Meßwerte herangezogen und statistisch ausgewertet (Punkt 111). Werden nur eine geringe Anzahl der N-Meßwerte als nicht plausibel ausgewiesen, so wird die Prozeßgröße, sprich der Nitrat-gehalt berechnet und angezeigt (Punkt 112). Liegt die Anzahl der nicht-plausiblen Meßwerte über einem vorgegebenen Grenzwert, so wird gleichfalls der Meßwert errechnet (Punkt 11), allerdings wird er mit dem entsprechenden Marker versehen ausgegeben (Punkt 113). Dem Bedienpersonal ist es dann überlassen, eine geeignete Maßnahme zu ergreifen, um der Störgröße entgegenzuwirken. Bei der Störgröße: Lichtintensität könnte die Maßnahme in einem Auswechseln der Blitzlampe 1 bestehen.

Eine weitaus effektivere Kompensationsmöglichkeit besteht in der Aktivierung der erfindungsgemäßen Lampenregelung (Programmpunkt 102). Die Aktivierung kann z.B. manuell durch eine entsprechende Tastenbetätigung an der Eingabeeinheit 18 erfolgen. Die einzelnen Programmschritte sind in den Figuren Fig. 3b und Fig. 3c wiedergegeben.

Bei Programmpunkt 118 erfolgt wiederum die Initialisierung des Mikro-prozessors 12. Bei 119 wird ein Meßzyklus gestartet. Die Programmschritte 120 bis 131 werden nachfolgend N-mal in einer Schleife durchlaufen. Bei 120 sendet die Blitzlampe 1 einen Lichtblitz B mit der Intensität I_v aus. Nach Durchgang der Strahlung durch das Meßmedium wird die Intensität des Lichtblitzes von den Empfängern 6, 7 im Referenzzweig und im Meßzweig detektiert (Punkt 121). Unter Punkt 121 wird überprüft, ob der Intensitätswert im Referenzzweig oder ob der Intensitätswert im Meßzweig größer oder gleich ist einem vorgegebenen maximalen Intensitätswert I_{max1} . Bevorzugt ist der Vorgabewert I_{max1} übrigens kleiner als der Vorgabewert I_{max} bei ausgeschalteter Lichtregelung. Ist die unter Punkt 121 genannte Bedingung erfüllt, so wird unter Punkt 123 überprüft, ob der Intensitätswert im Referenzzweig größer ist als I_{max1} . Ist auch diese Bedingung erfüllt, so wird die Intensität der Blitzlampe um einen vorgegebenen Betrag X verringert. Bei 125 wird ein Blitz ausgesendet und der entsprechende Intensitätswert wird im Referenzzweig ermittelt. Die Schleife 124, 125, 126 wird solange durchlaufen, bis die unter Punkt 123 angegebene Bedingung erfüllt ist; maximal wird der Durchlauf M-mal durchgeführt. Sobald die unter Punkt 123 angegebene Bedingung erfüllt ist, wird bei 127 der in Zusammenhang mit Fig. 2b detailliert beschriebene Plausibilitätscheck durchgeführt. Wiederum wird ein auf statistischen Berechnungen basierender

Meßwert eventuell unter Angabe einer Störgröße ausgegeben (Punkte 128 bis 134).

Zusammengefaßt läßt sich sagen, daß in der in Fig. 3b gezeigten Regelung einer Übersteuerung der 6, 7 dadurch entgegengewirkt wird, daß die Lichtintensität der Blitzlampe 1 schrittweise heruntergeregelt wird, bis der Intensitätswert im Referenzzweig einen vorgegebenen maximalen Intensitäts-wert $I_{\max 1}$ erreicht hat. Hierdurch läßt sich eine Übersteuerung der Empfänger 6, 7 aufgrund einer zu hohen Lampenintensität in einer Vielzahl von Fällen automatisch kompensieren.

Fällt die unter Programmpunkt 122 in Fig. 3b ermittelte Bedingung negativ aus – liegt also weder der im Referenzzweig noch im Meßzweig gemessene Intensitätswert über dem maximalen Intensitätswert $I_{\max 1}$ – so springt das Programm zu Punkt 135 in Fig. 3c. Unter Punkt 135 wird getestet, ob der Intensitätswert im Referenzzweig oder der Intensitätswert im Meßzweig größer oder gleich ist einem vorgegebenen minimalen Intensitätswert $I_{\min 1}$. Anzumerken ist, daß der bevorzugte Arbeitsbereich der Sonde zwischen dem minimalen Intensitätswert $I_{\min 1}$ und dem maximalen Intensitätswert $I_{\max 1}$ liegt. Ist die unter Punkt 135 angegebene Bedingung erfüllt, so wird anschließend der in Fig. 3a beschriebene Plausibilitätscheck durchgeführt. Ein Meßwert für die Prozeßgröße wird – wie bereits mehrfach beschrieben – berechnet und ausgegeben. Ist die unter Punkt 135 angegebene Bedingung nicht erfüllt, wird unter Punkt 143 über ein Relais ein zweiter Kondensator 15 zu dem Kondensator 14 hinzugeschaltet. Damit wird die Intensität der Lichtblitze der Blitzlampe 1 erhöht, insbesondere erfolgt in diesem Fall eine Verdopplung der Intensität der Lichtblitze. Anschließend werden die in Fig. 3b bereits beschriebenen Programmpunkte durchlaufen, d.h. falls nötig, wird die Intensität der Blitzlampe 1 sukzessive schrittweise heruntergeregelt, bis der Intensitätswert im Referenzzweig unterhalb des vorgegebenen maximalen Intensitätswertes $I_{\max 1}$ liegt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich mit der erfindungsgemäßen Lichtregelung der Blitzlampe immer dann hinreichend verlässliche Meßwerte ermitteln lassen, wenn wenigstens der Intensitätswert im Referenzzweig oder der Intensitätswert im Meßzweig im Arbeitsbereich der Sonde liegt. Ist der Nitratgehalt in der Meßlösung hoch, so erfolgt die Lichtregelung mittels der im Referenzzweig gemessenen Intensitätswerte; ist der Nitratgehalt in der Meßlösung gering, so sind die im Meßzweig ermittelten Intensitätswerte relevant für die Lichtregelung. Auf

diese Art und Weise gelingt es, den Arbeitsbereich der erfindungsgemäßen Nitratsonde gegenüber den bekannten Lösungen zu verdoppeln.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur photometrischen Messung des Gehalts einer chemischen Substanz in einer Meßlösung, mit einer Lampe (1), die elektromagnetische Strahlung in einem vorgegebenen Wellenlängenbereich emittiert, mit einer ersten Empfangseinheit (6) in einem Meßzweig (MK), welche die durch die Meßlösung transmittierte Strahlung bei einer ersten Wellenlänge empfängt, mit einer zweiten Empfangseinheit (7) in einem Referenzzweig (RK), welche die durch die Meßlösung transmittierte Strahlung bei einer zweiten Wellenlänge empfängt, und mit einer Regel-/Auswerteeinheit (8), die je nach den am Meßort vorliegenden Gegebenheiten entweder die über den Meßzweig (MK) oder die über den Referenzzweig (RK) bestimmten Intensitätswerte heranzieht, um die Intensität der von der Lampe (1) emittierten Strahlung derart zu regeln, daß die zur Verfügung gestellten Meßwerte in hohem Maße plausibel sind.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei die sich bei der ersten Empfangseinheit (6) und bei der zweiten Empfangseinheit (7) um UV-Detektoren handelt.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Regel-/Auswerteeinheit (8) die Intensität der Lampe (1) derart regelt, daß zumindest einer der beiden Intensitätswerte, der im Meßzweig (MK) oder im Referenzzweig (RK) gemessen wird, innerhalb des zulässigen Meßbereichs der jeweiligen Empfangseinheit (6; 7) liegt.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei im Falle eines hohen Gehalts der Substanz in der Meßlösung die Regel-/Auswerteeinheit (8) die im Referenzzweig (RK) ermittelten Intensitätswerte zur Regelung der Intensität der Lampe (1) heranzieht, und wobei im Falle eines niedrigen Gehalts der Substanz in der Meßlösung die Regel-/Auswerteeinheit (8) die im Meßzweig (MK) ermittelten Intensitätswerte zur Regelung der Intensität der Lampe (1) heranzieht.

5. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 4,
wobei die Regel-/Auswerteeinheit (8) in einem ersten Verfahrensschritt prüft, ob einer der beiden Intensitätswerte – also der im Referenzzweig (RK) oder im Meßzweig (MK) gemessene Intensitätswert – zumindest so groß ist wie ein vorgegebener maximaler Intensitätswert ($I_{\max 1}$).
6. Vorrichtung nach Anspruch 4,
wobei die Regel-/Auswerteeinheit (8) nachfolgend prüft, ob der im Referenz-zweig (RK) gemessene Intensitätswert größer ist als der vorgegebene maximale Intensitätswert ($I_{\max 1}$), und
wobei die Regel-/Auswerteeinheit (8) für den Fall, daß der im Referenzzweig (RK) gemessene Intensitätswert größer ist als der vorgegebene maximale Intensitätswert ($I_{\max 1}$), die Intensität der Lampe (1) in vorgegebenen Schritten sukzessive solange herabsetzt, bis der im Referenzzweig (RK) gemessene Intensitätswert kleiner ist als vorgegebene maximale Intensitätswert ($I_{\max 1}$).
7. Vorrichtung nach Anspruch 5,
wobei die Regel-/Auswerteeinheit (8) für den Fall, daß weder der im Referenzzweig (RK) noch der im Meßzweig (MK) gemessene Intensitätswert mindestens so groß ist wie der vorgegebene maximale Intensitätswert ($I_{\max 1}$) die Intensität der Lampe (2) erhöht,
wobei die Regel-/Auswerteeinheit (8) nachfolgend prüft, ob der im Referenz-zweig (RK) gemessene Intensitätswert größer ist als der vorgegebene maximale Intensitätswert ($I_{\max 1}$), und
wobei die Regel-/Auswerteeinheit für den Fall, daß der im Referenzzweig (RK) gemessene Intensitätswert größer ist als der vorgegebene maximale Intensitätswert ($I_{\max 1}$), die Intensität der Lampe (1) in vorgegebenen Schritten sukzessive solange herabsetzt, bis der im Referenzzweig (RK) gemessene Intensitätswert kleiner ist als vorgegebene maximale Intensitätswert ($I_{\max 1}$).
8. Vorrichtung nach Anspruch 1,
wobei es sich bei der Lampe (1) um eine Blitzlampe, bevorzugt einen Xenon-Blitzlampe handelt.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8,
wobei als Energiespeicher ein erster Kondensator (14) vorgesehen ist, über den die Regel-/Auswerteeinheit die Intensität der Lampe (1) regelt/steuert.

10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9,
wobei ein zweiter Kondensator (15) vorgesehen ist, den die Regel-/Auswerteeinheit (8) zwecks Erhöhung der Intensität der Lampe (1) dem ersten Kondensator (14) zuschaltet.
11. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 3,
wobei die Regelung der Intensität der Lampe (1) deaktivierbar ist, und
wobei die Regel-/Auswerteeinheit (8) einen Meßwert für den Gehalt der Substanz in der Meßlösung bereitstellt, der sich anhand der in dem Meßzweig (MK) und dem Referenzzweig (RK) gemessenen Intensitätswerte ergibt.
12. Vorrichtung nach Anspruch 1, 3 oder 11,
wobei die Regel-/Auswerteeinheit (8) einen ermittelten Meßwert einer Plausibilitätskontrolle unterzieht, indem sie die im Meßzweig (MK) und im Referenzzweig (RK) ermittelten Intensitätswerte auf vorgegebene Bedingungen hin überprüft, und
wobei die Regel-/Auswerteeinheit (8) einem ermittelten Meßwert eine infolge der Plausibilitätskontrolle aufgefundene Störgröße zuordnet.
13. Vorrichtung nach Anspruch 12,
wobei die Regel-/Auswerteeinheit (8) den Meßwert und ggf. die Störgröße auf einem Display (17) zur Anzeige bringt.
14. Vorrichtung nach Anspruch 11, 12 oder 13,
wobei die Regel-/Auswerteeinheit (8) einen Meßwert anhand einer Vielzahl einzelner Meßwerte statistisch ermittelt.

1/6

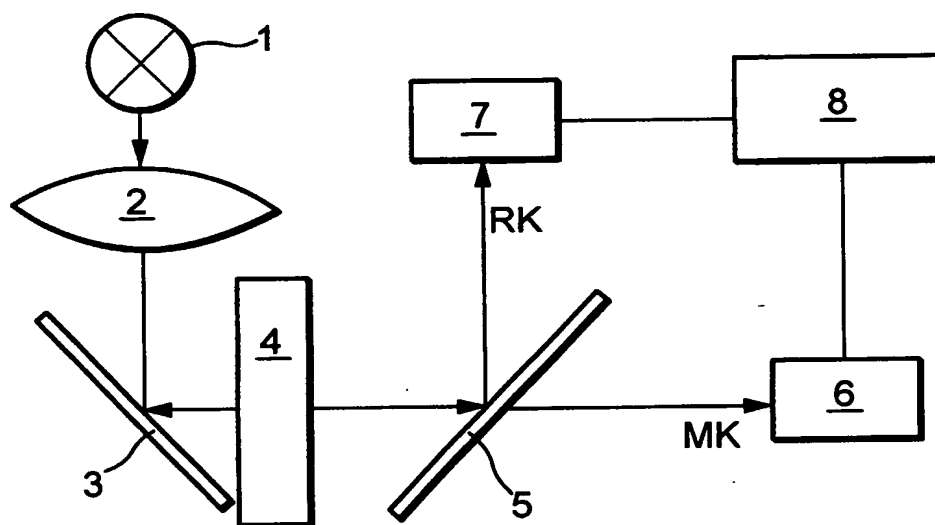


Fig. 1

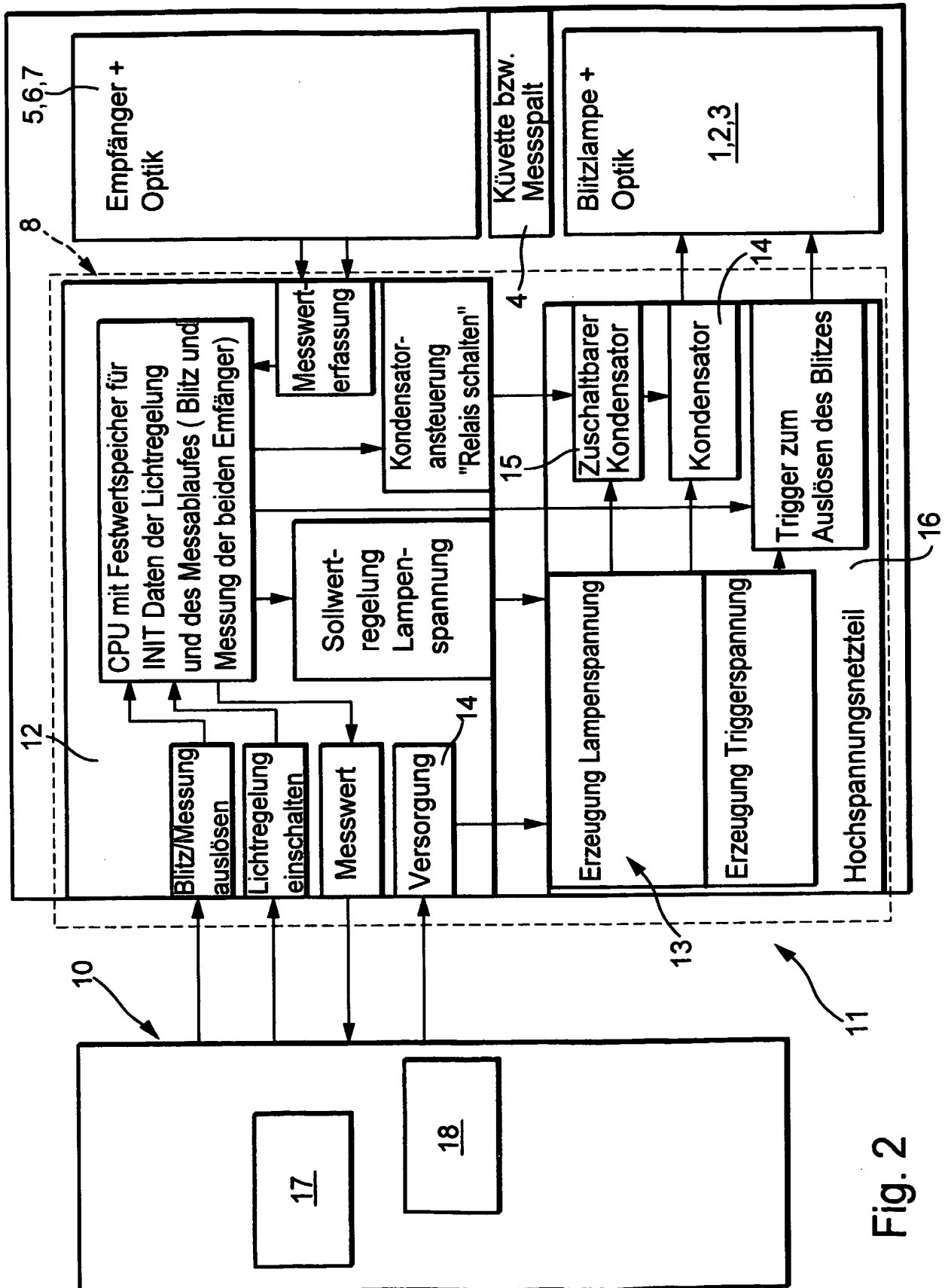
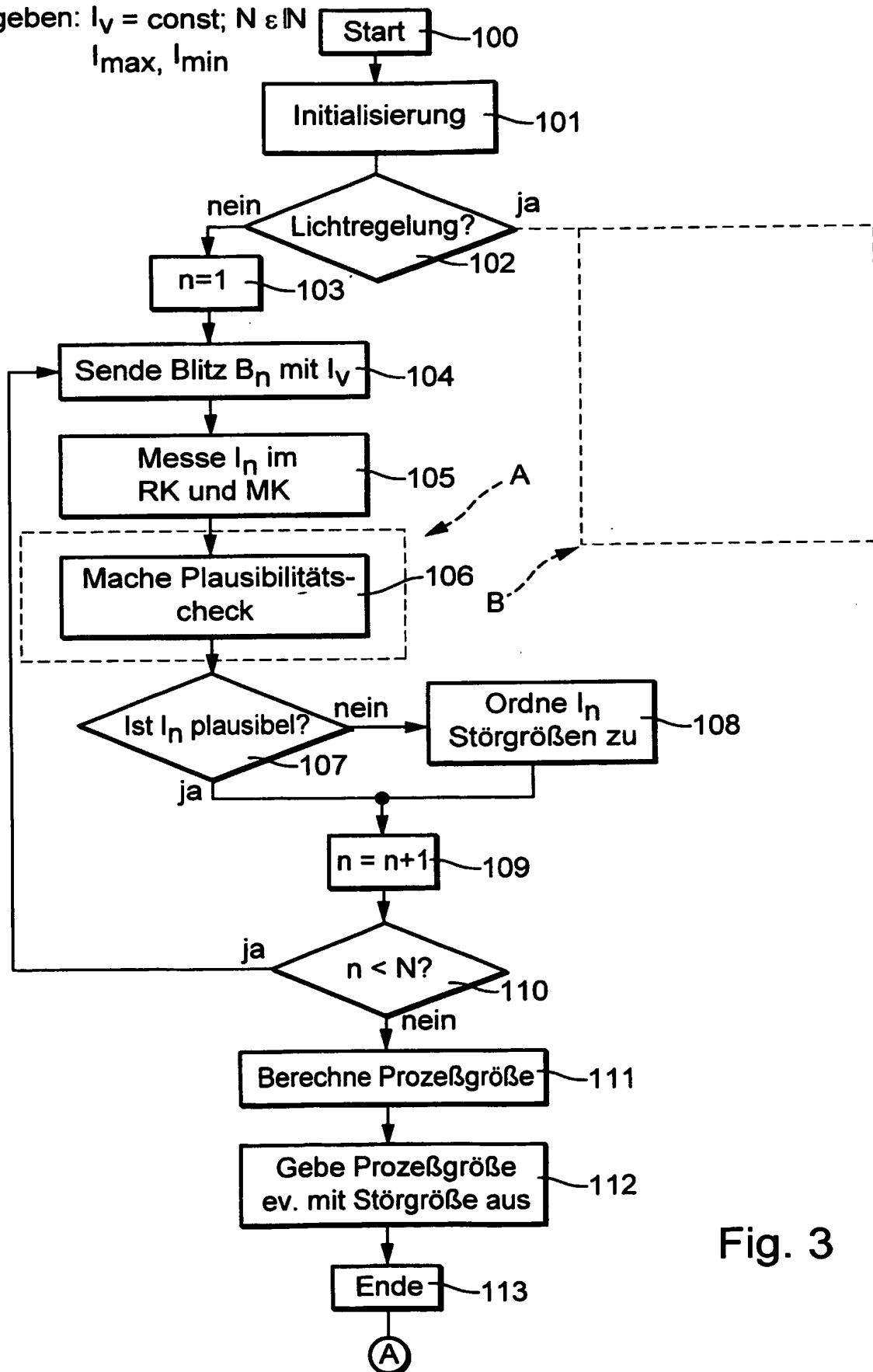


Fig. 2

3/6

Gegeben: $I_V = \text{const}$; $N \in \mathbb{N}$
 I_{\max}, I_{\min}



4/6

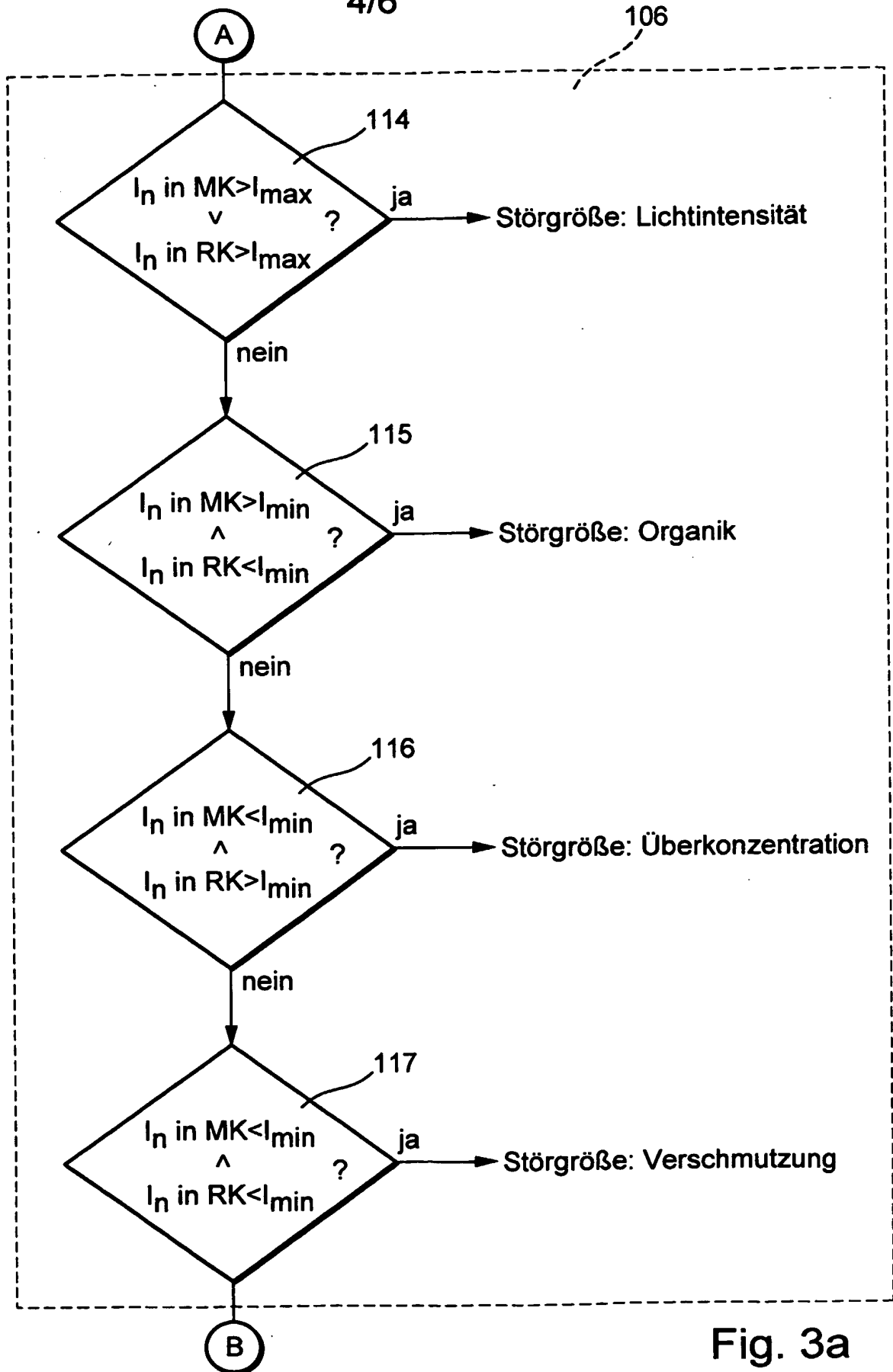


Fig. 3a

5/6

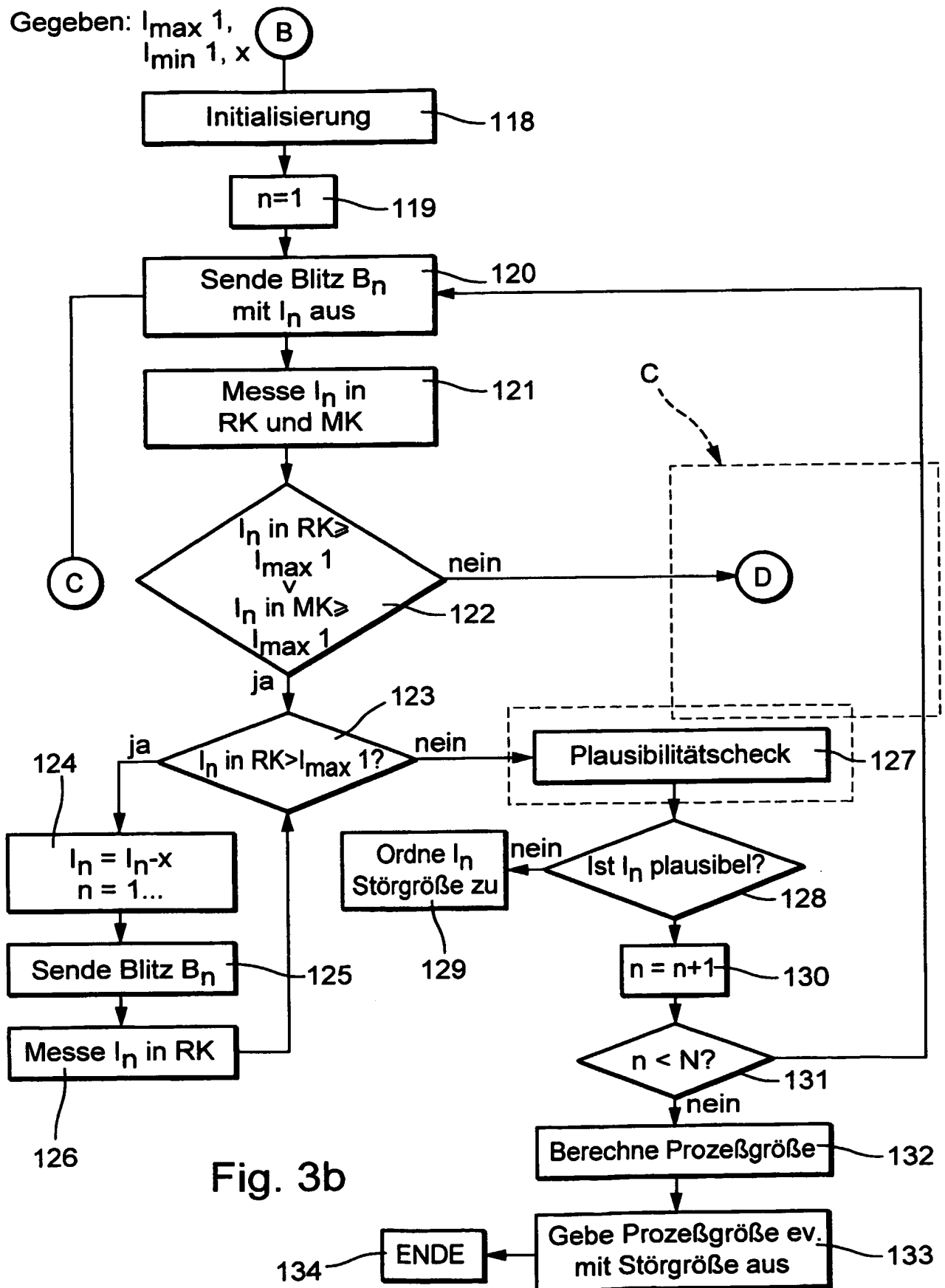
Gegeben: $I_{\max 1}$,
 $I_{\min 1}$, x

Fig. 3b

6/6

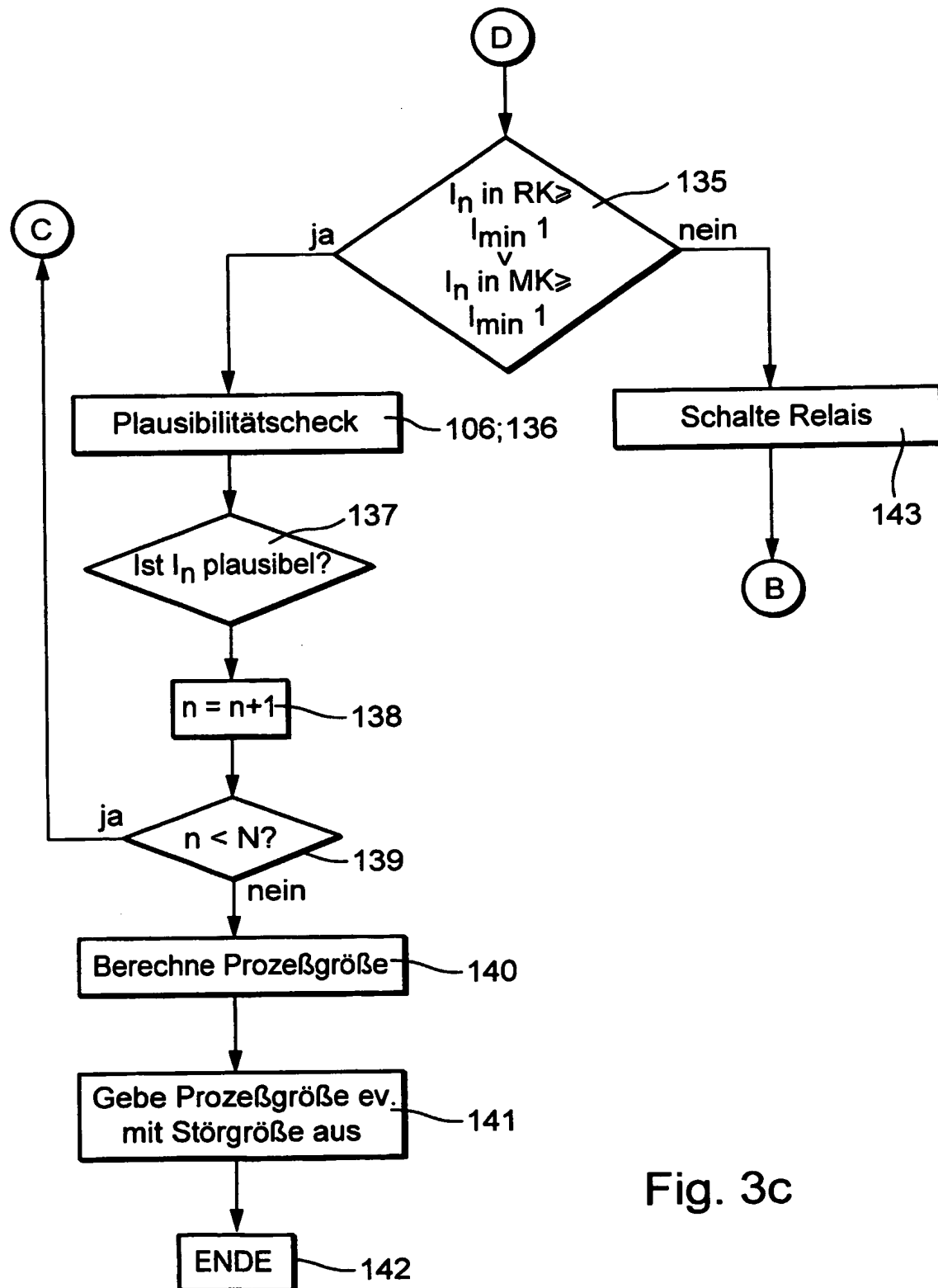


Fig. 3c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E 3/05768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N21/31 G01N21/33

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 24 606 A (LANGE GMBH DR BRUNO) 17 January 1985 (1985-01-17) page 5, line 8 -page 7, line 21 figure ---	1,2
A	DE 199 02 396 A (STAIGER MOHILO & CO GMBH) 17 August 2000 (2000-08-17) column 1, line 60 -column 2, line 42 figure 2 ---	1,8
A	US 4 627 284 A (BIEN FRITZ ET AL.) 9 December 1986 (1986-12-09) column 3, line 31 - line 51 column 5, line 21 - line 53 figure 1 --- -/--	1,2,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 November 2003

Date of mailing of the international search report

12/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krametz, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatio
PCT/ 3/05768

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 447 150 A (HEINEMANN STANLEY O) 8 May 1984 (1984-05-08) column 4, line 15 -column 5, line 46 figure 2A ---	1
A	US 3 403 253 A (LARISON OLIVER K) 24 September 1968 (1968-09-24) column 4, line 16 - line 52 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/E 3/05768

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3324606	A	17-01-1985	DE 3324606 A1	17-01-1985
DE 19902396	A	17-08-2000	DE 19902396 A1	17-08-2000
US 4627284	A	09-12-1986	NONE	
US 4447150	A	08-05-1984	US 4444498 A	24-04-1984
US 3403253	A	24-09-1968	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 G01N21/31 G01N21/33

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 33 24 606 A (LANGE GMBH DR BRUNO) 17. Januar 1985 (1985-01-17) Seite 5, Zeile 8 -Seite 7, Zeile 21 Abbildung	1,2
A	DE 199 02 396 A (STAIGER MOHILO & CO GMBH) 17. August 2000 (2000-08-17) Spalte 1, Zeile 60 -Spalte 2, Zeile 42 Abbildung 2	1,8
A	US 4 627 284 A (BIEN FRITZ ET AL) 9. Dezember 1986 (1986-12-09) Spalte 3, Zeile 31 - Zeile 51 Spalte 5, Zeile 21 - Zeile 53 Abbildung 1	1,2,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krametz, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 447 150 A (HEINEMANN STANLEY O) 8. Mai 1984 (1984-05-08) Spalte 4, Zeile 15 - Spalte 5, Zeile 46 Abbildung 2A ---	1
A	US 3 403 253 A (LARISON OLIVER K) 24. September 1968 (1968-09-24) Spalte 4, Zeile 16 - Zeile 52 -----	1

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationaler Patentsymbol
PCT/3/05768

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3324606	A	17-01-1985	DE 3324606 A1	17-01-1985
DE 19902396	A	17-08-2000	DE 19902396 A1	17-08-2000
US 4627284	A	09-12-1986	KEINE	
US 4447150	A	08-05-1984	US 4444498 A	24-04-1984
US 3403253	A	24-09-1968	KEINE	